

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-301731

(43)公開日 平成5年(1993)11月16日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 B 32/00		9041-4G		
20/00				
H 0 1 L 21/22	M	9278-4M		

審査請求 有 発明の数 1(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平4-125336 (62)分割の表示 特願昭58-3370の分割 (22)出願日 昭和58年(1983)1月14日	(71)出願人 000221122 東芝セラミックス株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号 (72)発明者 上嶋 信幸 山形県西置賜郡小国町大字小国町378番地 東芝セラミックス株式会社小国製造所内 (72)発明者 斉藤 正行 山形県西置賜郡小国町大字小国町378番地 東芝セラミックス株式会社小国製造所内 (72)発明者 木村 春樹 山形県西置賜郡小国町大字小国町378番地 東芝セラミックス株式会社小国製造所内 (74)代理人 弁理士 田辺 徹 最終頁に続く
---	---

(54)【発明の名称】 石英ガラスの純化方法

(57)【要約】

【目的】 長時間使用しても失透や変形を起こさないこと。

【構成】 天然の水晶を溶融させたのち固化して固体の石英ガラスを作り、加熱下で10kV～50kVの直流電圧をその固体の石英ガラスに印加することによって固体の石英ガラス中のアルカリ金属及び銅を移動させて、Na, K, Liのアルカリ金属をそれぞれ0.5ppm以下にし、銅を0.03ppm以下にし、1200℃における粘性を10¹²ポイズ以上にすることを特徴とする石英ガラスの純化方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 天然の水晶を溶融させたのち固化して固体の石英ガラスを作り、加熱下で10kV～50kVの直流電圧をその固体の石英ガラスに印加することによって固体の石英ガラス中のアルカリ金属及び銅を移動させて、Na、K、Liのアルカリ金属をそれぞれ0.5ppm以下にし、銅を0.03ppm以下にし、1200℃における粘性を10¹²ポイズ以上にすることを特徴とする石英ガラスの純化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、半導体物質の熱処理に使用される石英ガラス製炉芯管、その付属部品、治具等の半導体熱処理用部材を純化するのに適した石英ガラスの純化方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来から半導体製造プロセス、特に熱処理プロセスにおいて、その耐熱性と高純度の点から石英ガラス製の装置や治具部品が使用されてきた。

【0003】しかし、従来の石英ガラス製品は、天然産の水晶を原料としているため、アルミニウム、アルカリ、アルカリ土類等の微量不純物元素の混入が避けられなかった。アルカリは、通常、各元素が各々1～3ppm含まれていた。

【0004】このような石英ガラスで作った半導体熱処理用部材例えば炉芯管を熱処理工程中の高温で使用した場合には、粘性が低下して炉芯管の変形をもたらしたり、石英ガラスの失透を促進させたりして、長時間の使用が不可能であった。

【0005】これらの失透変形を起こすものは、石英ガラス中の不純物の影響が大きく、従来は石英ガラス中の総不純物量を下げることに留意してきた。

【0006】しかし、その不純物の中でも特にNa、K、Li等のアルカリ金属及び銅が大きく影響することがわかった。

【0007】また、網目修飾イオンであるアルカリ類が石英ガラス中に含有されると、粘性を下げ、変形の一因となっていた。

【0008】また、シリコン半導体素子の酸化膜中にイオン半径の小さなアルカリイオンや銅イオンが存在する場合、これらのイオンは酸化膜中を比較的自由に移動するために、高濃度になると、反転層の生成や静電容量の変化等を起こして、素子として機能しなくなる。この問題は近年の高密度化した素子の場合、特に重要になってきている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】半導体のアルカリや銅による汚染が半導体製造のどの工程で生ずるかを調べたところ、熱処理工程で使用される拡散炉が最も大きな因子であることがわかった。すなわち、従来の石英ガラス

製炉芯管を使用する拡散炉において、石英ガラス中ではシリコン酸化膜中と同様にアルカリや銅は移動しやすく、特に高温では石英ガラス製炉芯管表面から飛び出して、熱処理中の半導体表面を汚染することがわかった。

【0010】上記のような欠点を解消するために、アルカリや銅の少ない合成石英ガラス製炉芯管の使用を検討したが、これは合成石英のため高価になるばかりでなく、粘性が低いため、低温熱処理にしか使用できないことがわかった。

10 【0011】従って、素子の歩留が悪くても、通常の石英ガラス製炉芯管を使用せざるをえなかった。

【0012】この発明の目的は、半導体処理用部材として使用したとき、長時間使用しても失透や変形を起こさず、半導体素子の製造歩留を向上させることのできる石英ガラスの純化方法を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨とするところは、天然の水晶を溶融させたのち固化して固体の石英ガラスを作り、加熱下で10kV～50kVの直流電圧をその固体の石英ガラスに印加することによって固体の石英ガラス中のアルカリ金属及び銅を移動させて、Na、K、Liのアルカリ金属をそれぞれ0.5ppm以下にし、銅を0.03ppm以下にし、1200℃における粘性を10¹²ポイズ以上にすることを特徴とする石英ガラスの純化方法にある。

【0014】

【作用】この発明は、前述のように、石英ガラス中の不純物総量に留意するのではなく、天然の原料に含まれている不純物のうちNa、K、Liのアルカリ金属とCuに着目し、さらには粘性を規制することにより、石英ガラスの失透や変形を防止できる。さらに、高温において石英ガラス中を移動しやすい上記元素が少ないので、本発明により純化された石英ガラスを半導体の熱処理に使用し、そのことによって半導体素子の製造歩留の向上をはかることができる。

【0015】しかも、まず天然の水晶で固体の石英ガラスを作り、その固体の石英ガラスに10～50kVの直流電圧を1200℃以上の加熱下で印加するので、電気代を低減し、総合的に製造コストを低減できる。

40 【0016】熱処理工程で使用中の失透や変形を防止するためには、Na、K、Liのアルカリ金属ばかりでなく、Cuも規制する必要がある。アルカリ金属を各々0.5ppm以下にしても、Cuが過剰な場合には、失透を防止することができず、両者を規制する必要がある。

【0017】さらに、変形防止には粘性が大きな要因の1つであるので、1200℃における粘性を10¹²ポイズ以上にしている。1200℃における粘性が10¹²ポイズ以上でないと、高温での使用中に変形を起こし、長時間の使用ができなくなる。

50 【0018】また、アルカリ金属とCuが多くなると、

前述のように半導体熱処理用部材として高温で使用した場合には、アルカリ金属やCuが石英ガラス中を移動していった石英ガラス表面から飛散し、半導体素子に悪影響を与え、製造歩留を低下させる。そのためにNa、K、Liを各々0.5ppm以下にし、Cuを0.03ppm以下にする必要がある。アルカリ金属を各々0.5ppm以下にし、石英ガラス表面からの飛散を防止しても、Cuが過剰な場合には、Cuが飛び出して悪影響を与えるため、アルカリ金属とCuの両方を規制することが必要である。

【0019】そこで、本発明においては、固体の石英ガラスに1200℃以上の高温下で10～50kVの直流電圧を印加し、その中のアルカリ金属及び銅を移動させる。

【0020】電圧が10kVよりも低いと、イオン移動が遅く経済効率が格段に悪化し、逆に50kVよりも高*

*いと、スパーク問題が生じやすくなる。

【0021】

【実施例】天然水晶を微粉砕し、150～250#に篩別し、脱鉄した後、浮遊選鉱法により精鉱し、さらに60℃以上で濃度5%のフッ化水素酸液に10時間浸漬して精製粉にした。その精粉を7時間溶融してインゴットをつくり、そのインゴットに1200℃以上の加熱下で10～50kVの直流電圧を5時間以上印加し、インゴット中のアルカリ金属および銅を移動させ、純化された石英ガラスのインゴットを作り、それを成形して、外径100mm、肉厚3mm、長さ1820mmの炉芯管ならびにそれに使用するウェハーボートを得た。このようにして得たウェハーボートの化学分析値を表1に示す。

【0022】

【表1】

	Na	K	Li	Cu	Al	Ca
比較例1	0.3ppm	0.3ppm	0.1ppm	0.01ppm	20ppm	0.8ppm
実施例	0.3"	0.2"	0.1"	0.01"	20"	0.8"
比較例2	0.1"	0.1"	Tr	Tr	Tr	Tr
比較例3	2"	2"	1ppm	0.5ppm	30ppm	1ppm

比較例(1)

天然水晶を微粉砕し、150～250#に篩別し、脱鉄した後、浮遊選鉱法により精鉱し、さらに60℃以上で濃度5%のフッ化水素酸液に10時間浸漬して精製粉にした。これをCuとアルカリ金属を飛散させるために長時間(12時間)溶融してから成形し、外径100mm、肉厚3mm、長さ1820mmの炉芯管ならびにそれに使用するウェハーボートを得た。このウェハーボートの化学分析値を表1に示す。

比較例(2)

前述の実施例や比較例(1)と同じ形状に合成石英で炉芯管およびウェハーボートを成形して作った。

比較例(3)

天然水晶を微粉砕して50～250#に篩別して脱鉄し

た後、浮遊選鉱法により精鉱し、フッ酸処理した原料粉を溶融して従来の高純度石英ガラス炉芯管及びウェハーボートを成形して作った。

【0023】これらの物の化学分析値を表1に示す。

【0024】上述した実施例及び比較例(1)(2)

(3)で得た炉芯管内に、半導体素子を載置したウェハーボートを内装し、その炉芯管をSiC-Si系均熱管をライナー管として拡散炉に取付けた均熱管内に挿入し、1250℃に加熱して、半導体を製造する作業を1年間続けた後、各石英管の状態を調べた。

【0025】これらの結果を表2に示す。

【0026】

【表2】

	粘 性 (1200℃)	石英ガラスの状態		ΔV_{FB} 電 圧 差
		失透	変形	
比較例 1	4.5×10^{12}	失透なし	変形なし	0.1以下
実施例	4.5×10^{12}	〃	〃	0.1以下
比較例 2	2.2×10^{11}	〃	変形使用不可	0.1以下
比較例 3	4.0×10^{12}	失透あり	変形あり	0.17 ~ 0.20

ここで用いたSiC-Si系の均熱管は、Na、K、Li等のアルカリ金属が、各々、1ppm以下である高純度に処理した物を使用した。

【0027】表1と表2を見れば明らかなように、Na、K、Liのアルカリ金属が各々0.5ppm以下で、かつCuが0.03ppm以下であり、1200℃において 10^{12} ボイズ以上の粘性を有するものは1年間使用しても、石英ガラス炉芯管に失透や変形がなく、しかも得られた半導体のライフタイムが長く、フラットバンドの電圧差が0.1以下であり、極めて高品質のものが得られた。

【0028】これに対し、合成石英のもの（比較例2）はアルカリとCuが少なく、得られた半導体は高品質のものであったが、粘性が低いため、使用後1~2か月で炉芯管に変形をきたし、使用不可能となった。

【0029】また、アルカリとCuを1~3ppm含有する従来の石英ガラス（比較例3）は使用後2~3か月で石英ガラス炉芯管が失透し、また変形をきたした。得られた半導体も低品質のものであった。

【0030】本発明の前述の実施例のように、炭化珪素質の均熱管を使用する場合、均熱管のアルカリ金属が1ppm以下（好ましくは0.5ppm以下）のものを使用することにより、さらに長時間の使用が可能となるものである。また、得られる半導体も高品質のものである。 *

*【0031】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、石英ガラス中のアルカリを0.5ppm以下とし、Cuを0.03ppm以下にすることにより、石英ガラスの失透を防止でき、長時間の使用が可能となる。

【0032】本発明においては、網目修飾イオンであるアルカリ金属を減ずることにより、粘性を高める効果も併せ持つことができる。

【0033】さらに、本発明においては、固体の石英ガラスに1200℃以上の加熱下で10~50kVの直流電圧を印加することによりその中のアルカリ金属及び銅を移動させて、純化するため、短時間（たとえば5時間）で処理でき、電気代を低減し、総合的に製造コストを低減できる。

【0034】しかも固体石英ガラスに1200℃以上の高温状態で直流高電圧を印加するので、効率的に不純物が陰極近くに多く集まる。

【0035】なお、この発明の方法によって製造された石英ガラスは、典型的には炉芯管の形である。この炉芯管は均熱管と共に使用するだけでなく、石英ガラス炉芯管を所定の肉厚にし、石英ガラス炉芯管のみで使用することも可能である。均熱管を用いる場合には、均熱管は炭化珪素質のものに限らず、Al₂O₃質等、アルカリが1ppm以下のものであれば何でもよい。◆

フロントページの続き

(72)発明者 安部 茂

山形県西置賜郡小国町大字小国町378番地

東芝セラミックス株式会社小国製造所内